

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-184402

(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-375938

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 11.12.2000

(72)Inventor : ODAKAWA KENJI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY,
AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for a lithium secondary battery having excellent thermal stability in a charged state and capable of reproductively providing high discharge capacity and a superior cycle characteristic.

SOLUTION: This positive electrode active material for a lithium secondary battery is formed of lithium composite oxide powder having a layered rock salt type crystal structure belonging to a space group of R-3m, having an average composition expressed by the following formula (1): $\text{Li}_\alpha(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y)\text{O}_\beta\text{F}_\gamma$ (where x and y each is an atomic ratio, $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.20$, M is one or more kinds of elements selected from among the group comprising Mn, Fe, Al, Ga and Mg, and α , β and γ are respectively defined by $0 < \alpha < 1.1$, $1.9 < \beta < 2.1$, and $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$), and having the oxygen position parameter Z0 of 0.2360-0.2420, and having a lithium-to-oxygen distance (d) of 0.2100-0.2150 nm.

1
2

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-184402
(P2002-184402A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	7-73-7 ⁷ (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 2 9
	4/02		C 5 H 0 5.0
	10/40		Z

調査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-375938(P2000-375938)

(22) 出願日 平成12年12月11日 (2000.12.11)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区根が岡三丁目2番6号

(72) 発明者 小田川 健二

千葉県袖ヶ浦市長浜字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 隆光 (外1名)

Pターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03

AM05 AM07 DJ12 DJ16 DJ17

HJ02 HJ05 HJ12 HJ13

5H050 AA05 AA07 AA08 BA17 CA08

CB07 FA12 FA17 FA18 FA19

HA02 HA05 HA12 HA13

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質および電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 充電状態において熱的な安定性が良好で、かつ高い放電容量と良好なサイクル特性を再現よく得られるリチウム二次電池用正極活物質を提供すること。

【解決手段】 結晶構造がR-3mの空間群に属した層状岩塩型で、下記式(1)の平均組成を有し、

$$\text{Li}_x(\text{N}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{M}_y)\text{O}_z\text{F}_y \quad (1)$$

(x, yは原子比率で、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、MはMn、Fe、Al、Ga、Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。 α 、 β 、 γ は $0 < \alpha < 1.1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$ 、 $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$) 酸素位置パラメータ(2c)が $0.2360 \sim 0.2420$ であり、かつリチウム-酸素間距離(d)が、 $0.2100 \text{ nm} \sim 0.2150 \text{ nm}$ であるリチウム複合酸化物粉末からなるリチウム二次電池用正極活物質。

(2)

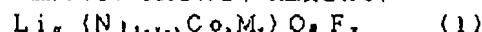
特開2002-184402

1

2

【特許請求の範囲】

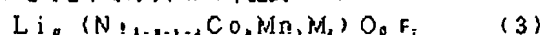
【請求項1】 結晶構造がR-3mの空間群に属した層状岩塩型であるリチウム複合酸化物粉末であって、下記一般式(1)で表される平均組成を有し、



(式中、x、yは原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、MはMn、Fe、Al、Ga、Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。またα、β、γはNi、Co、元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$ 、 $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$)

X線回折測定から求められる酸素位置パラメータ(20)

が0.2360~0.2420であり、かつ下記式 *



(式中、x、y、zは原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.0 \leq z \leq 0.15$ 、 $0.05 \leq y+z \leq 0.20$ 、 $0.50 \leq 1-x-y-z \leq 0.80$ 、MはFe、Al、Ga、Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。またα、β、γはNi、Co、Mn、元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$ 、 $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$)

【請求項3】 微細な一次粒子の集合体である二次粒子で構成され、二次粒子の平均粒径が、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、一次粒子の平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることと特徴とする請求項1または2に記載のリチウム複合酸化物粉末からなるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 弗素が二次粒子内部より表層に多く固溶しており、かつX線回折測定で結晶性の金属弗化物が實質的に検出されない請求項3に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の正極活物質を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定のリチウム複合酸化物よりなるリチウム二次電池用正極活物質、及びそれを正極に用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、ノートパソコン、カメラ一体型VTR等のポータブル機器の需要が増加している。これらの機器には、小型軽量の二次電池が不可欠である。これまで二次電池としては、主にNi-Cd電池やNi-水素電池が使われてきたが、これらの電池は、小型軽量化の限界にある。

【0003】 その一方で、リチウム二次電池が開発された。この電池は、これまでの小型二次電池に比べて高電圧が得られるうえエネルギー密度が高いという特徴があり、これまでの電池よりも小型軽量の二次電池をつくることができる。

* (2) で定義されるリチウム-酸素間距離(d)が、 $0.2100 \text{ nm} \sim 0.2150 \text{ nm}$ であるリチウム複合酸化物粉末からなるリチウム二次電池用正極活物質。

【化1】

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_0\right)^2 c^2} \quad (2)$$

(式中、a、cは六方晶系における格子定数であり、 z_0 は酸素位置パラメータである。)

【請求項2】 前記リチウム複合酸化物粉末が、下記一般式(3)で表される平均組成を有することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0004】 リチウム二次電池の負極としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵・放出できる物質が使用される。リチウムイオンを吸蔵・放出できる物質としては、層状構造を有した炭素材料や金属酸化物などが提案されている。

【0005】 一方、正極を構成する活物質には、リチウムイオンを吸蔵・放出できる材料が使われ、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 や LiMn_2O_4 等の金属酸化物、 TiS_2 等の金属硫化物、特定のポリマー材料が挙げられている。

【0006】 また、正極と負極の間に介在させるセパレータとしては、ポリプロピレン等の高分子フィルムが使用される。高分子フィルムは、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度の観点から、 $50 \mu\text{m}$ 以下の薄い多孔質フィルムである。

【0007】 電解液としては、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒を主体とした非水溶媒に、 LiPF_6 等のリチウム塩を電解質塩として溶解させたものが用いられる。

【0008】 リチウム二次電池をさらに高容量化・高エネルギー密度化するには、これに伴う電池の安全性の確保が必須である。これには、リチウム二次電池の各構成材の熱的な安定性を一層高めることが重要となる。また、電池が大型になればなるほど、電池の冷却効率が悪くなるため、電池部材の熱的な安定性はより一層求められる。

【0009】 正極活物質では、特に充電状態、すなわち大部分のリチウムイオンを放出した状態での熱的な安定性が問題視されており、充電状態における電解液との反応性を低く抑える必要がある。

【0010】 そのため、これまでにも種々の改良がなされてきた。例えば、コバルト酸リチウム： LiCoO_2 、やニッケル酸リチウム： LiNiO_2 では、熱的な安定性を高めるだけでなく、電池のサイクル特性を改善するために、CoやNiを異種元素で部分的に置換する提案がなされた。特に、 LiNiO_2 は、 LiCoO_2 より高

(3)

特開2002-184402

3

い放電容量を示すものの、熱的な安定性やサイクル特性が劣るため、この種の提案が精力的になされた。たとえば、特開昭62-90863号公報、特開昭62-264560号公報、特開平4-171659号公報、特開平5-101827号公報、特開平5-283076号公報などがある。

【0011】特開昭62-90863号公報では、 A, M, N, O_x (但し、 A はアルカリ金属、 M は遷移金属、 N は Al, In, Sn であり、 $0.05 \leq x \leq 1$ 、 $0.85 \leq y \leq 1$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.1$) で表される複合酸化物が、特開昭62-264560号公報では、 $L: Ni, Co_{1-x}O_x$ (但し、 $0 < x \leq 0.2$ 、 7) で表される複合金属酸化物が、特開平4-171659号公報では、 $L: MO_x$ (但し、 L の一部がアルカリ土類金属で置換され、 M は Co, Fe, Ni であり、 $1.9 < z < 2.1$) で示されるリチウム複合酸化物が、特開平5-101827号公報では、 $L: M, N, O_x$ (但し、 M は Mg, V, Cr, Cu であり、 $0 < x < 1.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.8 < z < 2.2$) で表される活物質が、特開平5-283076号公報には、 $L: Ni_{1-x}Me_xO_x$ (但し、 Me は Ti, V, Mn, Fe であり、 $0.2 < y \leq 1.3$ 、 Me が Ti, V, Fe の場合は $0 < x < 0.5$ 、 Me が Mn の場合には $0 < x < 0.6$) で表される活物質が提案されている。

【0012】また、弗素を用いた正極活物質の改良も提案されている。例えば、特開平8-213014号公報、特開平8-264183号公報、特開平9-120815号公報、特開2000-128539号公報などがある。

【0013】特開平8-213014号公報では、リチウムと遷移金属の複合酸化物粒子の表面が弗素化処理されている正極活物質が、特開平8-264183号公報では、粒子表面に金属弗化物からなる被覆を有している正極活物質が、特開平9-120815号公報では、 $Li_{1-x}Ni_{1-x}O_{y+0.05}F_z$ ($(y+0.05)/2 \leq x < (y+1)/3$ 、 $y > 0$ 、 $1.9 \leq u \leq 2.1$) で表される正極活物質が、また特開2000-128539号公報では、一般式 $Li_xM_yO_zX_e$ (式中、 M は Cr, Mn, Fe, Co, Ni から選ばれた少なくとも1種の金属元素、 X は少なくとも1種のハロゲン元素、 $0.2 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b \leq 1.2$ 、 $1.7 \leq c \leq 2.1$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物またはリチウム含有遷移金属ハロゲン化酸化物を主成分とし、その粒子表面が結晶性の金属ハロゲン化物 NXe (式中、 N は $Li, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ から選ばれた少なくとも1種の金属元素、 X は少なくとも1種のハロゲン元素、 e は金属元素 N の価数) で被覆されているリチウム-遷移金属系ハロゲン化酸化物であって、粒子表面に結晶性の金属ハロゲン化物の状態で存在するハロゲンの量が X/M

4

M 原子比で $0.01 \sim 0.5$ であり、粒子内部の酸素原子を置換した固溶体の状態で存在するハロゲン量が X/M 原子比で 0.002 以上であり、かつ粒子表面に金属ハロゲン化物の状態で存在するハロゲンと粒子内部の酸素原子と置換した固溶体の状態で存在するハロゲンとの合計量が、 X/M 原子比で $0.02 \sim 0.5$ である正極活物質が提案されている。

【0014】しかしながら、リチウム二次電池のさらなる高容量化・高エネルギー密度化や大型化に対応するためには、前記のような正極活物質では熱的な安定性が不十分という問題点を有していた。

【0015】また同時に、リチウム二次電池の充放電特性は、正極活物質の合成条件にも強く依存するため、特に従来から提案されているニッケル酸リチウムを改良した正極活物質を用いた場合、初期の放電容量が小さい場合や、充放電サイクルの増加に伴い放電容量の低下が著しい場合があるなど、これらの点で再現性に乏しいという問題があった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱的な安定性が高く、かつ高い初期放電容量と良好なサイクル特性を再現性良く得られる正極活物質、およびその正極活物質を用いた電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】前記課題を解決するために、本発明者らは、鋭意検討の結果、粉末X線回折パターンからリートベルト解析法を用いて得られる、酸素位置パラメータ (Z_o)、及びリチウム-酸素間距離 (d) が、ある組成範囲において、初期の放電容量及び充放電サイクル特性に良い相関があり、酸素位置パラメータ (Z_o)、及びリチウム-酸素間距離 (d) がある範囲に入るようなリチウム複合酸化物を調製することで、良好な初期放電容量及び充放電サイクル特性が得られることを見出した。

【0018】そこで、本発明者らは、熱的な安定性が高く、かつ高い初期放電容量と良好なサイクル特性を再現性良く得られるリチウム複合酸化物を先に提案した。そして、上記のリチウム複合酸化物について、電解液存在下での充電状態における発熱挙動を詳細に検討した結果、上記のリチウム複合酸化物に、弗素が含まれると、正極活物質の熱的な安定性が著しく改善されることを見出した。

【0019】具体的には、電解液存在下でのリチウム複合酸化物の充電状態における発熱挙動が高湿化することを見出した。さらに、製造方法を改良し、弗素を正極活物質粉末内部より表面層に高濃度に固溶させることにより、高い初期放電容量と良好なサイクル特性を維持したまま、正極活物質の熱的な安定性が著しく改善されることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0020】すなわち本発明は、結晶構造が $R-3m$ の

(4)

特開2002-184402

5

5

空間群に属した層状岩塩型であるリチウム複合酸化物粉末であって、下記一般式(1)で表される平均組成を有し、



(式中、 x 、 y は原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、 M は Mn 、 Fe 、 Al 、 Ga 、 Mg なる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α 、 β 、 γ は Ni 、 Co 、元素 M の総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$ 、 $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$)

X線回折測定から求められる酸素位置パラメータ(z_o)が $0.2360 \sim 0.2420$ であり、かつ式(2)で定義されるリチウム-酸素間距離(d)が、 $0.210 \sim$



(式中、 x 、 y 、 z は原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.0 \leq z \leq 0.15$ 、 $0.05 \leq y+z \leq 0.20$ 、 $0.50 \leq 1-x-y-z \leq 0.80$ 、 M は Fe 、 Al 、 Ga 、 Mg なる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α 、 β 、 γ は Ni 、 Co 、 Mn 、元素 M の総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$ 、 $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$)

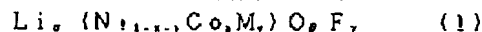
【0022】前記リチウム複合酸化物粉末が、微細な一次粒子の集合体である二次粒子で構成され、二次粒子の平均粒径が、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、一次粒子の平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であるリチウム二次電池用正極活物質は、本発明のさらに好ましい態様である。

【0023】さらに、前記一般式(1)もしくは(3)で表される平均組成を有したリチウム複合酸化物粉末において、弗素が二次粒子内部より表層に多く固溶しており、かつX線回折測定で結晶性の金属弗化物が検出されないリチウム複合酸化物は、本発明の特に好ましい態様である。

【0024】また本発明は、前記したリチウム二次電池用正極活物質を用いたリチウム二次電池を提供する。

【0025】

【発明実施の具体的な形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明は、結晶構造が $R\bar{3}m$ の空間群に属した層状岩塩型であるリチウム複合酸化物粉末であって、下記一般式(1)で表される平均組成を有するリチウム複合酸化物よりなる正極活物質である。



(式中、 x 、 y は原子比率を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、 M は Mn 、 Fe 、 Al 、 Ga 、 Mg なる群から選ばれる1種以上の元素を表す。また α 、 β 、 γ は Ni 、 Co 、元素 M の総和を1とした時の原子比率を表し、 $0 < \alpha < 1$ 、 $1.9 < \beta < 2.1$ 、 $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$)

【0026】 z_o は、本発明のリチウム複合酸化物の構造を安定化させ、充放電サイクル特性の向上に寄与す

* $0.210 \sim 0.2150 \text{ nm}$ であるリチウム複合酸化物粉末からなるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【化2】

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_o\right)^2} c^2 \quad (2)$$

(式中、 a 、 c は六方晶系における格子定数であり、 z_o は酸素位置パラメータである)

【0021】前記リチウム複合酸化物粉末が、下記一般式(3)で表される平均組成を有した複合酸化物であるリチウム二次電池用正極活物質は、本発明のより好ましい態様である。

る。元素 M は、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態における熱的な安定性の向上や、充放電サイクル特性の向上に効果がある。 Co の含有量は、充放電サイクル特性の向上と高い放電容量の観点から、 $0.10 \leq x \leq 0.33$ であることがより好ましい。また、元素 M の含有量は、充電状態におけるニッケル酸リチウムの熱的な安定性向上効果と高い放電容量の観点から $0.02 \leq y \leq 0.15$ であることがより好ましい。

【0027】 F は、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質とした電池の放電容量の大きく低下させることなく、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態での熱的な安定性の向上に寄与する。 F の含有量は、高い放電容量と充電状態における熱的な安定性の向上の観点から、 $0.005 \leq r \leq 0.05$ であることがより好ましい。

【0028】本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質に適したリチウム複合酸化物は、酸素位置パラメータ(z_o)が $0.2360 \sim 0.2420$ であることが好ましい。酸素位置パラメータ(z_o)は、充放電特性と良い相関を示し、 z_o がこの範囲であれば、高い放電容量と良好な充放電サイクル特性を示す。好ましくは、 z_o が $0.2370 \sim 0.2417$ の範囲である。さらに好ましくは、 z_o が $0.2375 \sim 0.2415$ の範囲である。 z_o は、正極活物質の粉末X線回折パターンを元に、リートベルト解析を行う事により得られる数値である。

【0029】また、本発明におけるリチウム二次電池用正極活物質に適したリチウム複合酸化物は、次式

(2)：

【化3】

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_o\right)^2} c^2 \quad (2)$$

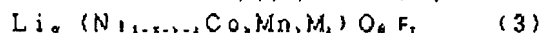
(式中、 a 、 c は六方晶系における格子定数であり、 z_o は酸素位置パラメータである)で定義されるリチウム-酸素間距離(d)が、 $0.2100 \text{ nm} \sim 0.2150 \text{ nm}$ である事が好ましい。リチウム-酸素間距離

(5)

特開2002-184402

7

(d)も、充放電特性と良い相関を示し、dがこの範囲であれば、高い放電容量と良好な充放電サイクル特性を示す。好ましくは、dが0.2102nm~0.2145nmの範囲であり、さらに好ましくは、0.2105nm~0.2140nmの範囲である。ここで、格子定数a、c及び、酸素位置パラメータZは、正極活物質*



(式中、x、y、zは原子比率を表し、0.05 ≤ x ≤ 0.35、0.05 ≤ y ≤ 0.20、0.0 ≤ z ≤ 0.15、0.05 ≤ y+z ≤ 0.20、0.50 ≤ 1-x-y-z ≤ 0.80、MはFe、Al、Ga、Mgなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。またα、β、γはNi、Co、Mn、元素Mの総和を1とした時の原子比率を表し、0 < α < 1、1、0.9 < β < 2、1、0.002 ≤ γ ≤ 0.10)

【0031】Coは、本発明のリチウム複合酸化物の構造を安定化させ、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質とした電池の充放電サイクル特性の向上や、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態での熱的な安定性の向上に寄与する。Mnは、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質とした電池の放電容量の大きく低下させることなく、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態での熱的な安定性の向上に寄与する。さらに元素Mは、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態における熱的な安定性の向上や、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質とした電池の充放電サイクル特性の向上に効果があり、高い放電容量と充放電サイクル特性の向上や充放電サイクル特性の向上のバランスを見て適宜加えられる。高い放電容量と充放電サイクル特性の向上や充放電サイクル特性の向上のバランスから、Co、Mn、元素Mの含有量の関数であるy+z及び1-x-y-zは上記範囲に制限される。Fは、上記と同様、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質とした電池の放電容量の大きく低下させることなく、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態での熱的な安定性の向上に寄与する。

【0032】Coの含有量は、充放電サイクル特性の向上と高い放電容量の観点から、0.10 ≤ x ≤ 0.33であることがより好ましい。Mnの含有量は、高い放電容量と充電状態における熱的な安定性の向上の観点から、0.07 ≤ y ≤ 0.15であることがより好ましい。また元素Mの含有量は、高い放電容量と充放電サイクル特性の向上や充放電サイクル特性の向上のバランスから、0.0 ≤ z ≤ 0.10がより好ましい。同様の理由により、Co、Mn、元素Mの含有量は、0.07 ≤ y+z ≤ 0.15、0.45 ≤ 1-x-y-z ≤ 0.75の範囲がより好ましい。Fの含有量は、高い放電容量と充電状態における熱的な安定性の向上の観点から、0.005 ≤ γ ≤ 0.05であることがより好ましい。

【0033】本発明のリチウム複合酸化物粉末は、微細な一次粒子の集合体である二次粒子で構成され、二次粒

8

*の粉末X線回折パターンを元に、リートベルト解析を行う事により得られる数値である。

【0030】本発明におけるリチウム複合酸化物は、下記一般式(3)で表される平均組成を有し、Ni、Co、Fに加えMnを必須の含有元素することがより好ましい。



子の平均粒径が、1~30μmであり、一次粒子の平均粒径が0.1~3μmであることがさらに好ましい。

【0034】リチウム二次電池用正極活物質に好適に用いられるという観点から、二次粒子の平均粒径は、3~25μmがより好ましい。二次粒子の平均粒径や粒度分布は、一般的なレーザ回折散乱法を用いた粒度分布測定装置で確認できる。また、二次粒子を構成する一次粒子の平均粒径は、非常に微細であるとリチウム複合酸化物の充電状態での熱的な安定性が低下する。平均的な一次粒子径は、電子顕微鏡等で確認することができる。

【0035】本発明におけるリチウム複合酸化物は、前記一般式(1)もしくは(3)で表される平均組成を有し、弗素が二次粒子内部より表層に多く固着しており、かつX線回折測定で結晶性の金属弗化物相が検出されないことが特に好ましい。

【0036】弗素が二次粒子内部より表層に多く固着していると、平均的に弗素が固着した場合に比べ、本発明のリチウム複合酸化物の充電状態での熱的な安定性を高く維持したまま、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質とした電池の放電容量をより高くすることができ、ただし、X線回折測定で結晶性の金属弗化物相が検出されるような条件では、多量の金属弗化物でリチウム複合酸化物粉末の表面が覆われた状態であり、電池の放電容量が大きく低下する。また、本発明においては、弗素がリチウム複合酸化物よりなる二次粒子の表層に内部より多く固着していることが好ましい形態であり、例えば二次粒子の最表面を弗素化する手法や、単に二次粒子表面を金属弗化物で被覆する手法では熱的な安定性の改善効果は非常に小さい。

【0037】本発明のリチウム二次電池用正極活物質に適したリチウム複合酸化物を得る好適な方法としては、次のような方法をあげることができる。

【0038】まず、ニッケル硝酸塩とコバルト硝酸塩、マンガン硝酸塩及び必要に応じてFe、Al、Ga、Mgからなる群から選ばれた硝酸塩を所定の比率で混合した水溶液と水酸化アリカリ水溶液を反応させて、β型複合水酸化ニッケルの水スラリーを調整する。これに、過硫酸アルカリなどの酸化剤とアルカリ水溶液を加え反応させた後、洗浄及び乾燥してオキシ水酸化ニッケルを得る。それを水酸化リチウムや硝酸リチウム等の塩、必要に応じてフッ化リチウムとを混合した後、熱処理する方法を挙げることができる。

【0039】他の方法としては、ニッケル硝酸塩とコバ

ル硝酸塩、マンガン硝酸塩及び必要に応じてFe、Al、Ga、Mgからなる群から選ばれた硝酸塩を所定の比率で混合した水溶液と水酸化アリカリ水溶液を反応させ褐色水酸化ニッケルの水スラリーを調整する。これを洗浄及び乾燥して褐色水酸化ニッケル粉末を得る。それを水酸化リチウム等のしゝ塩、必要に応じてフッ化リチウムやAl、Ga、Mgからなる群から選ばれた塩と混合した後、熱処理する方法を挙げることができる。

〔0040〕また、弗素が二次粒子内部より表層に多く固溶したリチウム複合酸化物を得る好適な方法としては、次のような方法を挙げることができる。上記、第一もしくは第二の手法でリチウム複合酸化物粉末を製造し、これに適量のフッ化リチウムを混合した後、適当な条件下で熱処理する方法である。

【0041】そして、上記に挙げた製造方法において、各々の製造条件は、酸素位置パラメータ(2 ϕ)、及びリチウム-酸素間距離(d)が特定の値を持つように適宜選択することができる。

【0042】そして、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は本発明の好適な実施態様である。

【0043】前記リチウム複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池の例を挙げると、通常電極となる負極と正極、及び非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0044】正極を構成する正極活物質として、前記リチウム複合酸化物が好適に使用される。また、正極活物質として、前記リチウム複合酸化物の他に、その他のリチウムと遷移金属の複合酸化物、例えば、 LiCoO_2 、粉末や、 LiMn_2O_4 、粉末を適宜混合して用いることもできる。

【01045】また正極は、前記正極活物質のほか、ポリ炭化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のバインダやアセチレンブラックや黒鉛など導電剤が含まれる。

【0046】負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化スズ、酸化ニオブ、酸化バナジウム、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能なシリコンのいずれを用いることができる。これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛などが用いられる。

【0047】負極活物質としては、電池のエネルギー密

度を高くするという観点から、X線解析で測定した(002)面の面間隔(d_{002})が0.340nm以下の炭素材料が好ましく、密度が1.70g/cm³以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましいものとして推奨される。

【0048】また食糧は、前記食糧活物質のほかに、ポリ炭化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のバインダが含まれる。

【0049】非水電解液としては、通常プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートを含むカーボネート化合物などの非水溶媒に、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 Li_2SiF_6 、 LiC_6F_5 、 SO_2 などの電解質を混合した溶液が用いられている。非水溶媒としては、各種非水溶媒の混合物や、添加剤を配合したものが提案されているが、従来提案の非水溶媒から適宜選択して使用することができる。

【0050】また電解質としては、上記した LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ のほか、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。 LiOSO_2R^1 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^2)(\text{SO}_2\text{R}^3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^4)(\text{SO}_2\text{R}^5)(\text{SO}_2\text{R}^6)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^7)(\text{SO}_2\text{OR}^8)$ （ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）。これらのリチウム塩は単独でも、また2種以上を混合しても使用できる。

【0051】セバレータは正極と負極を電気的に絶縁し、かつリチウムイオンを透過する膜であって、多孔性膜や高分子電解質が例示される。多孔性膜としては、最も多孔性ポリマーフィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィンやポリイミド、ポリフッ化ビニリデンが例示される。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示することができる。高分子電解質としては、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等が挙げられる。本発明の電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用してもよい。

【0052】このような非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明するが、各電池を構成する負極活性物質、正極活性物質およびセパレータは、前記したもののが共通して使用される。

【0053】例えば、円筒型非水電解液二次電池の場合には、負極集電体に負極活性物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活性物質を塗布してなる正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の

11

上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されている。

【0054】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、コイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレス、またはアルミニウムの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納されている。

【0055】一方、本発明において、リットベルト解析による酸素位置パラメータ (Z_o)、及びリチウム-酸素間距離 (d) の算出は、次に述べる手順で行った。

【0056】まず、正極活性物質のX線回折パターンを測定する。測定は、できるだけ狭いスリットを用いた光学系を用いることが好ましい。リットベルト解析においてフィッティングの精度を高くすることができる。理学電機製のモノクロメータ付のX線回折装置の場合、divergence slit (DS), Scattering Slit (SS), Receiving Slit (RS), 及びモノクロメータのReceiving Slit (RS₁) は、それぞれ0.5-, 0.5-, 0.15 mm, 0.6 mmのものが使することができる。解析に使用する 2θ の範囲は、広いほうが良く、 $10 \sim 120^\circ$ の範囲を測定することが好ましい。X線の線源は一般的なCu-K α が使われる。線源の電流・電圧の条件は、たとえば50 kV, 200 mAが選ばれる。 2θ はの走査方法は、ステップスキャンが好ましい。 2θ はの走査はゆっくり行う事が好ましく、たとえば走査速度は3秒/Stepなどの条件が選ばれる。

【0057】このようにして、測定したX線回折パターンを基にリットベルト解析を行う。リットベルト解析は、予想した構造モデルを基に計算したX線回折パターンを実測のX線回折パターンに当てはめ、予め設定した構造モデルのパラメータを実測のX線回折パターンに一*

(7)

特開2002-184402

12

*致するように精密化していくという解析方法である。

【0058】リットベルト解析に使うプログラムは、たとえば、無機材料の泉高士氏が作られたRietanを利用することができる (F. Izumi, The Rietveld Method, ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993ap. 13.)). 本発明においては、Rietan 97 β を使用した。正極活性物質の結晶が属する空間群をR-3mとし、例えば表1に示したような結晶構造モデルを用いて解析することができる。表1において、3aサイトにおける遷移金属イオンT(1)の占有率 (a), 6cサイトにおける陰イオンXのz軸方向の原子位置 (Z_o), 等方性熱振動パラメータ (B_o) が、リットベルト解析により精密化するパラメータである。ただし、表1において、T(1)およびT(2)は、仮想の遷移金属イオンであり、TはT = {Ni²⁺, ..., Co²⁺, Mn²⁺} (M²⁺は、Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Mg²⁺なる群から選ばれた一種以上のイオン) を表している。Xは、仮想の陰イオンを表しており、X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻を表している。また、その他のバックグラウンドパラメータや格子定数a, c等の解析に必要なパラメータは、R因子が順調に低下するように、順次設定して解析を行う。解析に使用したX線回折パターンの 2θ 範囲は、主要な回折線が含まれている $15 \sim 120^\circ$ の範囲が選ばれる。解析の終了は、計算値と実測値の残差の値 (R_w 値) が小さく、10%以下になった時を目安とすることができる。このようにして、精密化された酸素位置パラメータ (Z_o) は求められる。そして、同様に精密化された格子定数a, c及び、酸素位置パラメータ (Z_o) から式(2)に基づいてリチウム-酸素間距離を計算する。

【0059】

【表1】

	サイト	占有率 g	原子座標			等方性熱振動 パラメータ B
			x	y	z	
Li ⁺	3a	1-a	0	0	0	B _{Li}
T(1)	3a	a	0	0	0	B _T
T(2)	3b	1	0	0	1/2	B _T
X	6c	1	0	0	Z _o	B _X

【0060】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

【0061】(実施例1) Ni, Co, Mn原子比が60:30:10であるCo, Mn含有 β 型水酸化ニッケル、無水水酸化リチウム及び非化リチウムを、モル比で1:1:0.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.5 l/minの酸素気流中で、850℃で8時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約12 μ mのリ

チウム複合酸化物粉末を得た。

【0062】次に、上記リチウム複合酸化物粉末のX線回折パターンを測定した。X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、同定可能な不純物ピークは見られなかった。さらに、X線回折パターンのデータを用いてリットベルト解析を行い、酸素位置パラメータ (Z_o)、及びリチウム-酸素間距離 (d) を求めた。

【0063】そして、上記のリチウム複合酸化物を使った電池の充放電試験を以下のように実施した。まず、得られた粉体とアセチレンブラック、テフロン(登録商標)バインダー(混合比を6:2:1の割合で混合し、

(8)

特開2002-184402

13

その混合粉24mgを採取して10mmφのSUS304製メッシュ(100メッシュ)上に51/cm²で圧着後、140℃で真空乾燥したものを正極とした。負極には金属Li箔、セパレーターにはPE製多孔膜、電解液には1mol/lのLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液(体積比1:1)を用いて、アルゴン雰囲気グローブボックス中にてコイン電池を作製した。電池の充放電試験は、正極活物質に対し20mA/gの定電流で4.3Vまで充電し、20mA/gの定電流で3.0Vまで放電させ

た。
【0064】また、熱安定性試験を以下のように実施した。充放電試験の場合と同様な手法で電池を作製し、正極活物質に対し20mA/gの定電流で4.3Vまで充電後、定電圧充電を行った。充電した電池をアルゴン雰囲気下で分解し、正極板を取り出した後、電解液、正極活物質、バインダ、導電剤を含んだ電極を4.5mg採取し、SUS製15μl用の密封型容器に封入して熱分析の試料とした。電極に含まれている電解液と正極活物質との重量比は、約0.38であった。熱分析は、セイコー電子製DSC装置(DSC220)を用いた。DSC測定は、昇温速度を5℃/minとし、Arガスを250ml/minの流量でフローさせて測定した。測定したデータは、空の状態の容器を同じ測定条件で測定したデータをバックグラウンドとして差し引くという処理を施した。

【0065】(実施例2)Ni、Co、Mn原子比が60:30:10であるCo、Mn含有β型水酸化ニッケル、無水水酸化リチウムを、モル比で1:1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.51/minの酸素気流中で、850℃で8時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕して、リチウム複合酸化物粉末を得た。

【0066】さらに、上記のリチウム複合酸化物粉末と非化リチウムをモル比で1:0.03となるようにメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.51/minの酸素気流中で、700℃で1時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約12μmの元素が表層に多く固着したリチウム複合酸化物粉末を得た。

【0067】次に、実施例1と同様に、上記リチウム複合酸化物粉末のX線回折パターンを測定した。X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークが見られ、同定可能な不純物ピークは見られなかった。また、LiFと混合して熱処理する前後の

14

格子定数はわずかながら変化が認められた。弗素が表面に固着したことを示す結果であると考えられる。そして、実施例1と同様にリットベルト解析、電池の充放電試験、及び熱安定性試験を行った。

【0068】(比較例1)Ni、Co、Mn原子比が60:30:10であるCo、Mn含有β型水酸化ニッケル、水酸化リチウムを、モル比で1:1.03となるように、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.51/minの酸素気流中で、850℃で8時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕してリチウム複合酸化物粉末を得た。

【0069】さらに、上記のリチウム複合酸化物粉末と非化リチウムをモル比で1:0.20となるようにメノウ乳鉢でよく混合した。この粉末を管状炉にて流量0.51/minの酸素気流中で、700℃で1時間熱処理した。放冷してN₂雰囲気グローブボックス中に取り出した後、乳鉢で粉砕して、平均二次粒子径が約12μmの元素が表層に多く固着したリチウム複合酸化物粉末を得た。

【0070】次に、実施例1と同様に、上記リチウム複合酸化物粉末のX線回折パターンを測定した。X線回折パターンはLiNiO₂と同じ空間群R-3mに帰属する回折ピークと非化リチウムと考えられる回折ピークが見られた。上記リチウム複合酸化物粉末は、層状岩塩型構造のみからなる単相の粉末ではないので、リットベルト解析は行わず、電池の充放電試験のみを行った。

【0071】表2に実施例1および2、並びに比較例1および2のリットベルト解析結果、充放電試験結果、熱安定性試験結果を示した。リットベルト解析結果のは、計算値と実測値の残差であるR_{wp}値、酸素位置パラメータ(2_o)、リチウム-酸素間距離(d)を載せた。充放電試験結果には、初回サイクルの放電容量、及び20サイクルまで充放電を繰り返した場合の放電容量の保持率を載せた。初回サイクルの放電容量は、電池の正極活物質で規格化した。また、熱安定性試験結果には、電解液存在下のDSC曲線における最も大きな発熱の発熱ピーク温度、及び100~350℃までの発熱ピークの面積に相当する発熱量を載せた。発熱量は、測定に用いた正極活物質で規格化した。

【0072】表2から実施例1および2は、充放電試験結果、熱安定性試験結果ともに良好であることがわかる。また、比較例1は、実施例1および2に比べ充放電試験結果が劣っている。

【0073】

【表2】

(9)

特開2002-184402

15

16

	リチウム電池性能結果			充放電試験結果		熱安定性試験結果	
	R_{eq} [Ω]	放電容量 パラメータ [mAh]	リチウム 一価素同 距離(d) [nm]	1回の 放電容量 [mAh]	20サイクル 後の容量 保持率 [%]	発熱ピーク 温度 [$^{\circ}\text{C}$]	100-350 $^{\circ}\text{C}$ までの発熱 量 [kJ/g]
実施例1	0.8	0.2110	0.2108	0.64	108.8	280	1.48
実施例2	8.0	0.2110	0.2107	2.72	109.0	290	1.48
比較例1	—	—	—	2.48	98.2	—	—

【0074】実施例1および2の熱安定性試験で測定した電解液存在下でのDSC曲線を図1に示す。図1と表2から、実施例2は、同様な発熱挙動であるにも関わらず、実施例1に比べ放電容量が高く、正極活物質としてより好適であることがわかる。

【0075】

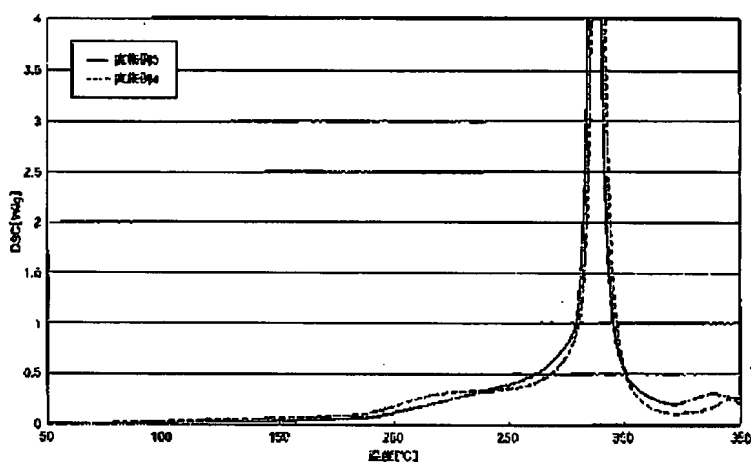
【発明の効果】本発明のリチウム複合酸化物からなる正極活物質は、従来の正極活物質に比べて、電解液存在下での充電状態状態における熱的な安定性が著しく高い。具体的には、電解液存在下での充電状態における発熱ピーク温度がより高く、発熱量がより小さい正極活物質が得られる。同時に、高い初期放電容量が得られるとともに*

＊に、充放電を数十回繰り返しても放電容量の劣化が小さい正極活物質が得られる。さらには、本発明の正極活物質を用いることにより、安全性が向上したサイクル劣化の少ない高エネルギー密度のリチウム二次電池を得ることができる。また、本発明の正極活物質に適したリチウム複合酸化物は、再現性良く得ることができるという特徴を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1および2で作成した電池を4.3Vまで充電した後、電池から採取した正極のDSC曲線である。

【図1】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has the average presentation as which a crystal structure is the lithium multiple oxide powder which is a stratified rock salt mold belonging to the space group which is R-3m, and is expressed in the following general formula (1), and is $L\alpha(nickel^{1-x-y}Co^xM^y)O\beta\gamma$. (1) the inside of a formula, x, and y -- the rate of an atomic ratio -- expressing -- $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.20$, and M -- Mn, Fe, aluminum, Ga, and Mg -- one or more sorts of elements chosen from a group are expressed. Moreover, alpha, beta, and gamma express the rate of an atomic ratio when setting total of nickel, Co, and Element M to 1, and are $0 < \alpha < 1.1$, $1.9 < \beta < 2.1$, and $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$.

Positive active material for lithium secondary batteries with which the distance between lithium-oxygen (d) which the oxygen positional parameters (Z_o) called for from X diffraction measurement are 0.2360-0.2420, and is defined by the following type (2) consists of lithium multiple oxide powder which is 0.2100nm - 0.2150nm.

[Formula 1]

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_o\right)^2 c^2} \quad (2)$$

(a and c are the lattice constants in hexagonal system among a formula, and Z_o is an oxygen positional parameter.)

[Claim 2] Positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 with which said lithium multiple oxide powder is characterized by having the average presentation expressed with the following general formula (3).

$L\alpha(nickel^{1-x-y-z}Co^xMn^yM^z)O\beta\gamma$ (3)

the inside of a formula, x, and y and z -- the rate of an atomic ratio -- expressing -- $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.05 \leq y \leq 0.20$, $0.0 \leq z \leq 0.15$, $0.05 \leq y+z \leq 0.20$, $0.50 \leq 1-x-y-z \leq 0.80$, and M -- Fe, aluminum, Ga, and Mg -- one or more sorts of elements chosen from a group are expressed. Moreover, alpha, beta, and gamma express the rate of an atomic ratio when setting total of nickel, Co, Mn, and Element M to 1, and are $0 < \alpha < 1.1$, $1.9 < \beta < 2.1$, and $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$.

[Claim 3] Positive active material for lithium secondary batteries which consists of lithium multiple oxide powder according to claim 1 or 2 by which it is being [it consists of aggregated particles which are the aggregate of a detailed primary particle, the mean particle diameter of an aggregated particle is 1-30 micrometers, and / the mean particle diameter of a primary particle / 0.1-3 micrometers] characterized.

[Claim 4] Positive active material for lithium secondary batteries according to claim 3 with which fluorine is dissolving more mostly [a surface] than the interior of an aggregated particle, and metal fluoride crystalline by X diffraction measurement is not detected substantially.

[Claim 5] the lithium secondary battery which resembles either of claims 1-4, and contains the positive active material of a publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive active material for lithium secondary batteries which consists of a specific lithium multiple oxide, and the cell which used it for the positive electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the need of portable devices, such as a cellular phone, a notebook sized personal computer, and a camcorder/movie, is increasing. A small lightweight rechargeable battery is indispensable to these devices. Although the nickel-Cd cell and the Ni-H battery have so far been used mainly as a rechargeable battery, these cells are in the limitation of the formation of small lightweight.

[0003] On the other hand, the lithium secondary battery was developed. This cell has the description that energy density is high, in obtaining the high voltage compared with an old small rechargeable battery, and it can build a lightweight rechargeable battery smaller than an old cell.

[0004] As a negative electrode of a lithium secondary battery, occlusion and the matter which can be emitted are used in a metal lithium, a lithium alloy, and a lithium ion. Considering the lithium ion as occlusion and matter which can be emitted, the carbon material metallurgy group oxide with the layer structure etc. is proposed.

[0005] On the other hand, occlusion and the ingredient which can be emitted are used for the active material which constitutes a positive electrode in a lithium ion, and the metallic oxide of LiCoO_2 , LiNiO_2 , or LiMn_2O_4 grade, the metallic sulfide of TiS_2 grade, and a specific polymer ingredient are mentioned to it.

[0006] Moreover, high polymer films, such as polypropylene, are used as a separator made to intervene between a positive electrode and a negative electrode. A high polymer film is a thin porosity film the viewpoint of lithium ion conductivity and energy density to 50 microns or less.

[0007] What dissolved the lithium salt of LiPF_6 grade in the non-aqueous solvent which made the subject high dielectric constant solvents, such as propylene carbonate, as an electrolyte salt as the electrolytic solution is used.

[0008] In order to form a lithium secondary battery into high-capacity-izing and a high energy consistency further, reservation of the safety of the cell accompanying this is indispensable. It becomes important to raise further the thermal stability of the various members of a lithium secondary battery to this. Moreover, since the cooling effectiveness of a cell worsens the more the more a cell becomes large-sized, the thermal stability of a cell member is searched for further.

[0009] The thermal stability of a charge condition, i.e., the condition of having emitted most lithium ions, is regarded as questionable, and it is necessary to suppress low reactivity with the electrolytic solution in a charge condition especially in positive active material.

[0010] Therefore, various amelioration has so far been made. For example, it not only raises thermal stability, but in cobalt acid lithium: LiCoO_2 or nickel acid lithium: LiNiO_2 , in order to improve the cycle

property of a cell, the proposal which permutes Co and nickel partially by the different-species element was made. Although especially LiNiO₂ shows a discharge capacity higher than LiCoO₂, since thermal stability and a cycle property were inferior in it, this kind of proposal was made energetically. For example, there are JP,62-90863,A, JP,62-264560,A, JP,4-171659,A, JP,5-101827,A, JP,5-283076,A, etc.

[0011] JP,62-90863,A -- AxMyNzO₂ (however, A -- alkali metal --) The multiple oxide which M is transition metals, and N is aluminum, In, and Sn, and is expressed with $0.05 \leq x \leq 1.1$, $0.85 \leq y \leq 1$, and $0.001 \leq z \leq 0.1$ In JP,62-264560,A, the compound metallic oxide expressed with LiNi_xCo_{1-x}O₂ (however, $0 < x \leq 0.27$) in JP,4-171659,A LiMO_z (however, a part of Li is permuted by alkaline earth metal, and it Co(es) M) The lithium multiple oxide which are Fe and nickel and is shown by $1.9 < z < 2.1$ in JP,5-101827,A Li_xMyN_{1-y}O_z (however, M is Mg, V, Cr, and Cu) $0 < x < 1.3$, $0.02 \leq y \leq 0.5$, and the active material expressed with $1.8 < z < 2.2$ to JP,5-283076,A the active material expressed with Li_yNi_{1-x}Me_xO₂ (however -- the case where $0 < x < 0.5$ and Me are Mn when Me(s) are Ti, V, Mn, and Fe and $0.2 < y \leq 1.3$ and Me are Ti, V, and Fe -- $0 < x < 0.6$) is proposed.

[0012] Moreover, amelioration of the positive active material using fluorine is also proposed. For example, there are a JP,8-213014,A official report, a JP,8-264183,A official report, a JP,9-120815,A official report, a JP,2000-128539,A official report, etc.

[0013] In a JP,8-213014,A official report, the positive active material with which fluorination processing of the front face of the multiple oxide particle of a lithium and transition metals is carried out in a JP,8-264183,A official report The positive-electrode matter which has covering which becomes a particle front face from metal fluoride in a JP,9-120815,A official report The positive active material expressed with Li_{1+x}Ni_{1-x}O_{u-y}F_y ($y+0.05$) ($\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{y+1}{3}$, $y > 0$, $1.9 \leq u \leq 2.1$) Moreover, with a JP,2000-128539,A official report, it is a general formula Li_aM_bO_cX_d (among a formula). At least one sort of metallic elements as which M was chosen from Cr, Mn, Fe, Co, and nickel, X uses as a principal component the lithium content transition-metals oxide or lithium content transition-metals halogenation oxide expressed with at least one sort of halogens, $0.2 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq b \leq 1.2$, $1.7 \leq c \leq 2.1$, and $0 \leq d \leq 0.3$. The metal halogenide NX_e (it Li(s) among a formula N) of crystallinity [front face / the / particle] At least one sort of metallic elements chosen from Mg, aluminum, calcium, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel, It is the lithium-transition-metals system halogenation oxide by which X is covered with at least one sort of halogens, and e is covered with the valence of a metallic element N. The amounts of the halogen which exists in a particle front face in the state of a crystalline metal halogenide are 0.01-0.5 in a X/M atomic ratio. The amount of halogens which exists in the state of the solid solution which permuted the oxygen atom inside a particle is 0.002 or more in a X/M atomic ratio. And the positive active material whose total quantities with the halogen which exists in the state of the solid solution permuted by the halogen which exists in a particle front face in the state of a metal halogenide, and the oxygen atom inside a particle are 0.02-0.5 in a X/M atomic ratio is proposed.

[0014] However, in order to correspond to high-capacity-izing and the further formation of a high energy consistency, and further enlargement of a lithium secondary battery, it had the trouble that the above positive active material of thermal stability was insufficient.

[0015] Moreover, in order to be strongly dependent on coincidence also on the synthetic conditions of positive active material, the charge-and-discharge property of a lithium secondary battery had the problem of being lacking in repeatability in it at these points, -- the fall of discharge capacity may be remarkable -- with the case where an early discharge capacity is small, and the increment in a charge-and-discharge cycle, when the positive active material which improved the nickel acid lithium propose [especially] from the former was used.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention has thermal stability in offering the positive active material which can acquire a high initial discharge capacity and a good cycle property with sufficient repeatability highly, and the cell using the positive active material.

[Means for Solving the Problem]

[0017] In order to solve said technical problem, the oxygen positional parameter (Z_o) which uses a lied

belt analysis method and is obtained from a powder X diffraction pattern, and the distance between lithium-oxygen (d) set this invention persons in a certain presentation range wholeheartedly as a result of examination. It found out that a good initial discharge capacity and a charge-and-discharge cycle property were acquired by preparing a lithium multiple oxide which goes into the range which has correlation good for an early discharge capacity and an early charge-and-discharge cycle property, and has an oxygen positional parameter (Z_o) and the distance between lithium-oxygen (d).

[0018] Then, this invention persons proposed previously the lithium multiple oxide which can acquire initial discharge capacity with it, and a good cycle property with sufficient repeatability. [thermal high and stability and] [high] And as a result of examining the exoergic behavior in the charge condition under electrolytic-solution existence in a detail about the above-mentioned lithium multiple oxide, when fluorine was contained in the above-mentioned lithium multiple oxide, it found out that the thermal stability of positive active material was improved remarkably.

[0019] Specifically, it found out that the exoergic behavior in the charge condition of the lithium multiple oxide under electrolytic-solution existence elevated-temperature-ized. Furthermore, it came to complete header this invention for the thermal stability of positive active material being improved remarkably, maintaining a high initial discharge capacity and a good cycle property by improving the manufacture approach and making fluorine dissolve from the interior of positive-active-material powder to a surface layer at high concentration.

[0020] Namely, this invention has the average presentation as which a crystal structure is the lithium multiple oxide powder which is a stratified rock salt mold belonging to the space group which is R-3m, and is expressed in the following general formula (1), and is $L\alpha(nickel^{1-x-y}Co^xM^y)$

$O\beta\gamma$. (1)

the inside of a formula, x, and y -- the rate of an atomic ratio -- expressing -- $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.20$, and M -- Mn, Fe, aluminum, Ga, and Mg -- one or more sorts of elements chosen from a group are expressed. Moreover, alpha, beta, and gamma express the rate of an atomic ratio when setting total of nickel, Co, and Element M to 1, and are $0 < \alpha < 1.1$, $1.9 < \beta < 2.1$, and $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$.

The positive active material for lithium secondary batteries with which the distance between lithium-oxygen (d) which the oxygen positional parameters (Z_o) called for from X diffraction measurement are 0.2360-0.2420, and is defined by the formula (2) consists of lithium multiple oxide powder which is 0.2100nm - 0.2150nm is offered.

[Formula 2]

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_o\right)^2 c^2} \quad (2)$$

(a and c are the lattice constants in hexagonal system among a formula, and Z_o is an oxygen positional parameter)

[0021] The positive active material for lithium secondary batteries said whose lithium multiple oxide powder is a multiple oxide with the average presentation expressed with the following general formula (3) is the more desirable mode of this invention.

$L\alpha(nickel^{1-x-y-z}Co^xMn^yM^z)$ $O\beta\gamma$ (3)

the inside of a formula, x, and y and z -- the rate of an atomic ratio -- expressing -- $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.05 \leq y \leq 0.20$, $0.0 \leq z \leq 0.15$, $0.05 \leq y+z \leq 0.20$, $0.50 \leq 1-x-y-z \leq 0.80$, and M -- Fe, aluminum, Ga, and Mg -- one or more sorts of elements chosen from a group are expressed. Moreover, alpha, beta, and gamma express the rate of an atomic ratio when setting total of nickel, Co, Mn, and Element M to 1, and are $0 < \alpha < 1.1$, $1.9 < \beta < 2.1$, and $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$ [0022]. The positive active material for lithium secondary batteries whose mean diameter of a primary particle it consists of aggregated particles said whose lithium multiple oxide powder is the aggregate of a detailed primary particle, the mean diameter of an aggregated particle is 1-30 micrometers, and is 0.1-3 micrometers is the still more desirable mode of this invention.

[0023] Furthermore, in lithium multiple oxide powder with the average presentation expressed with said general formula (1) or (3), the lithium multiple oxide with which fluorine is dissolving more mostly [a surface] than the interior of an aggregated particle, and metal fluoride crystalline by X diffraction measurement is not detected is the especially desirable mode of this invention.

[0024] Moreover, this invention offers the lithium secondary battery using the above mentioned positive active material for lithium secondary batteries.

[0025]

[The concrete gestalt of invention implementation] Below, this invention is explained at a detail. A crystal structure is the lithium multiple oxide powder which is a stratified rock salt mold belonging to the space group which is R-3m, and this invention is positive active material which consists of a lithium multiple oxide which has the average presentation it is expressed with the following general formula (1).

$\text{Li}\alpha(\text{nickel}1-x-y\text{Co}x\text{M}y)\text{O}\beta\gamma$ (1)

the inside of a formula, x, and y -- the rate of an atomic ratio -- expressing -- $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.20$, and M -- Mn, Fe, aluminum, Ga, and Mg -- one or more sorts of elements chosen from a group are expressed. Moreover, alpha, beta, and gamma express the rate of an atomic ratio when setting total of nickel, Co, and Element M to 1, and are $0 < \alpha < 1.1$, $1.9 < \beta < 2.1$, and $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$.

[0026] Co stabilizes the structure of the lithium multiple oxide of this invention, and contributes to improvement in a charge-and-discharge cycle property. Element M has effectiveness in improvement in the thermal stability in the charge condition of the lithium multiple oxide of this invention, and improvement in a charge-and-discharge cycle property. As for the content of Co, it is more desirable from improvement in a charge-and-discharge cycle property, and a viewpoint of a high discharge capacity that it is $0.10 \leq x \leq 0.33$. Moreover, as for the content of Element M, it is more desirable that it is $0.02 \leq y \leq 0.15$ from a viewpoint of the thermal improvement effectiveness in stability of the nickel acid lithium in a charge condition and a high discharge capacity.

[0027] F contributes to improvement in the thermal stability in the charge condition of the lithium multiple oxide of this invention, without the discharge capacity of the cell which used the lithium multiple oxide of this invention as positive active material being large, and making it fall. As for the content of F, it is more desirable from a viewpoint of improvement in a high discharge capacity and the thermal stability in a charge condition that it is $0.005 \leq \gamma \leq 0.05$.

[0028] As for the lithium multiple oxide suitable for the positive active material for lithium secondary batteries in this invention, it is desirable that oxygen positional parameters (Z_o) are 0.2360-0.2420. An oxygen positional parameter (Z_o) shows a charge-and-discharge property and good correlation, and if Z_o is this range, it shows a high discharge capacity and a good charge-and-discharge cycle property. Preferably, the range of Z_o is 0.2370-0.2417. The range of Z_o is 0.2375-0.2415 still more preferably. Z_o is a numeric value acquired by performing lied belt analysis based on the powder X diffraction pattern of positive active material.

[0029] moreover, the lithium multiple oxide suitable for the positive active material for lithium secondary batteries in this invention -- degree type (2): -- [Formula 3]

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{3} - z_o\right)^2 c^2} \quad (2)$$

It is desirable that the distance between lithium-oxygen (d) defined by (a and c are the lattice constants in hexagonal system among a formula, and Z_o is an oxygen positional parameter) is 0.2100nm - 0.2150nm. A charge-and-discharge property and good correlation are shown, and the distance between lithium-oxygen (d) shows a high discharge capacity and a good charge-and-discharge cycle property, if d is this range. Preferably, d is the range which is 0.2102nm - 0.2145nm, and the range of it is 0.2105nm - 0.2140nm still more preferably. Here, lattice constants a and c and the oxygen location rose meter Z_o are numeric values acquired by performing lied belt analysis based on the powder X diffraction pattern

of positive active material.

[0030] The lithium multiple oxide in this invention has the average presentation expressed with the following general formula (3), and, in addition to nickel, Co, and F, the indispensable thing to do for the content element of Mn is more desirable.

$\text{Li}\alpha(\text{nickel}1-x-y-z\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)\text{O}\beta\text{F}\gamma$ (3)

the inside of a formula, x, and y and z -- the rate of an atomic ratio -- expressing -- $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.05 \leq y \leq 0.20$, $0.0 \leq z \leq 0.15$, $0.05 \leq y+z \leq 0.20$, $0.50 \leq 1-x-y-z \leq 0.80$, and M -- Fe, aluminum, Ga, and Mg -- one or more sorts of elements chosen from a group are expressed. Moreover, alpha, beta, and gamma express the rate of an atomic ratio when setting total of nickel, Co, Mn, and Element M to 1, and are $0 < \alpha < 1.1$, $1.9 < \beta < 2.1$, and $0.002 \leq \gamma \leq 0.10$ [0031]. Co stabilizes the structure of the lithium multiple oxide of this invention, and contributes to improvement in the charge-and-discharge cycle property of the cell which used the lithium multiple oxide of this invention as positive active material, and improvement in the thermal stability in the charge condition of the lithium multiple oxide of this invention. Mn contributes to improvement in the thermal stability in the charge condition of the lithium multiple oxide of this invention, without the discharge capacity of the cell which used the lithium multiple oxide of this invention as positive active material being large, and making it fall. Furthermore, Element M has effectiveness in improvement in the thermal stability in the charge condition of the lithium multiple oxide of this invention, and improvement in the charge-and-discharge cycle property of the cell which used the lithium multiple oxide of this invention as positive active material, looks at the balance of improvement in a high discharge capacity and a charge-and-discharge cycle property, or improvement in a charge-and-discharge cycle property, and is added suitably. From the balance of improvement in a high discharge capacity and a charge-and-discharge cycle property, or improvement in a charge-and-discharge cycle property, Co, Mn, y+z that is the function of the content of Element M, and 1-x-y-z are restricted to the above-mentioned range. F contributes to improvement in the thermal stability in the charge condition of the lithium multiple oxide of this invention, without the discharge capacity of the cell which used the lithium multiple oxide of this invention as positive active material being large, and making it fall like the above.

[0032] As for the content of Co, it is more desirable from improvement in a charge-and-discharge cycle property, and a viewpoint of a high discharge capacity that it is $0.10 \leq x \leq 0.33$. As for the content of Mn, it is more desirable from a viewpoint of improvement in a high discharge capacity and the thermal stability in a charge condition that it is $0.07 \leq y \leq 0.15$. Moreover, as for the content of Element M, the balance of improvement in a high discharge capacity and a charge-and-discharge cycle property or improvement in a charge-and-discharge cycle property to $0.0 \leq z \leq 0.10$ is more desirable. By the same reason, the content of Co, Mn, and Element M has the more desirable range of $0.07 \leq y+z \leq 0.15$ and $0.45 \leq 1-x-y-z \leq 0.75$. As for the content of F, it is more desirable from a viewpoint of improvement in a high discharge capacity and the thermal stability in a charge condition that it is $0.005 \leq \gamma \leq 0.05$.

[0033] As for the lithium multiple oxide powder of this invention, it is still more desirable that it consists of aggregated particles which are the aggregate of a detailed primary particle, the mean particle diameter of an aggregated particle is 1-30 micrometers, and the mean particle diameter of a primary particle is 0.1-3 micrometers.

[0034] The mean particle diameter of the viewpoint of being used suitable for the positive active material for lithium secondary batteries to an aggregated particle has more desirable 3-25 micrometers. The mean particle diameter and particle size distribution of an aggregated particle can be checked with the particle-size-distribution measuring device using a general laser diffraction scattering method. Moreover, the thermal stability in the charge condition of a lithium multiple oxide falls that the mean diameter of the primary particle which constitutes an aggregated particle is very detailed. The average diameter of a primary particle can be checked with an electron microscope etc.

[0035] The lithium multiple oxide in this invention has especially the desirable thing for which it has the average presentation expressed with said general formula (1) or (3), and fluorine is dissolving more mostly [a surface] than the interior of an aggregated particle, and a metal fluoride phase crystalline by

X diffraction measurement is not detected.

[0036] If fluorine is dissolving more mostly [a surface] than the interior of an aggregated particle, discharge capacity of the cell which used the lithium multiple oxide of this invention as positive active material can be made higher, maintaining highly the thermal stability in the charge condition of the lithium multiple oxide of this invention compared with the case where fluorine dissolves on the average. However, on conditions on which a metal fluoride phase crystalline by X diffraction measurement is detected, it is in the condition that the front face of lithium multiple oxide powder was covered with a lot of metal fluorides, and the discharge capacity of a cell falls greatly. Moreover, in this invention, it is a desirable gestalt to dissolve more mostly [the surface of the aggregated particle which fluorine becomes from a lithium multiple oxide] than the interior, for example, the improvement effect of thermal stability is very small by the technique of fluorinating the outermost surface of an aggregated particle, and the technique of only covering an aggregated particle front face with metal fluoride.

[0037] The following approaches can be raised as a suitable method of obtaining the lithium multiple oxide suitable for the positive active material for lithium secondary batteries of this invention.

[0038] First, the water solution and hydroxylation ant potash water solution which mixed the choosing [out of the group which consists of Fe, aluminum, Ga, and Mg a nickel nitrate, a cobalt nitrate, a manganese nitrate, and if needed] nitrate by the predetermined ratio are made to react, and the water slurry of beta mold compound nickel hydroxide is adjusted. After making an oxidizer and alkali water solutions, such as persulfuric acid alkali, add and react to this; it washes and dries and oxy-nickel hydroxide is obtained. The approach of heat-treating it, after mixing lithium fluoride Li salts, such as a lithium hydroxide and a lithium nitrate, and if needed can be mentioned.

[0039] The water solution and hydroxylation ant potash water solution which mixed the choosing [out of the group which consists of Fe, aluminum, Ga, and Mg as other approaches a nickel nitrate, a cobalt nitrate, a manganese nitrate, and if needed] nitrate by the predetermined ratio are made to react, and the water slurry of compound nickel hydroxide is adjusted. This is washed and dried and compound nickel hydroxide powder is obtained. After mixing it with Li salts, such as a lithium hydroxide, and the salt chosen from the group which consists of lithium fluoride, or aluminum, Ga and Mg if needed, the approach of heat-treating can be mentioned.

[0040] Moreover, fluorine can mention the following approaches as a suitable method of obtaining the lithium multiple oxide which dissolved. After manufacturing lithium multiple oxide powder by the above, the first, or the second technique and mixing the lithium fluoride of optimum dose to this, it is the approach of heat-treating on suitable conditions.

[0041] And in the manufacture approach mentioned above, each manufacture conditions can be suitably chosen so that oxygen location rose meter (Zo) and the distance between lithium-oxygen (d) may have a specific value.

[0042] And the lithium secondary battery using the lithium multiple oxide of this invention as positive active material is the suitable embodiment of this invention.

[0043] If the example of the lithium secondary battery using said lithium multiple oxide as positive active material is given, it is constituted including fundamentally the negative electrode which usually turns into an electrode, a positive electrode, and nonaqueous electrolyte, and the separator is usually formed between the negative electrode and the positive electrode.

[0044] As positive active material which constitutes a positive electrode, said lithium multiple oxide is used suitably. Moreover, as positive active material, it can mix suitably and the other lithiums and the multiple oxide of transition metals, for example, LiCoO_2 powder, and 2OLiMn_4 powder other than said lithium multiple oxide can also be used.

[0045] Moreover, as for a positive electrode, electric conduction agents other than said positive active material, such as binders and acetylene black, such as polyvinylidene fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE), and a graphite, are contained.

[0046] As a negative-electrode active material which constitutes a negative electrode, a dope, the tin oxide which can be dedoped, niobium oxide, a vanadium oxide, and a lithium ion can be used for doping, the carbon material which can be dedoped, and a lithium ion, and any of a dope and the silicon

which can be dedoped can be used [a metal lithium, a lithium alloy, and a lithium ion] for a dope, the titanium oxide which can be dedoped, or a lithium ion. Doping and the carbon material which can be dedoped are desirable in a lithium ion also in these. Such a carbon material may be graphite, or may be amorphous carbon, and activated carbon, a carbon fiber, carbon black, a meso carbon micro bead, a natural graphite, etc. are used.

[0047] The high crystallinity carbon material which has a property near the graphite or it whose consistencies a carbon material 0.340nm or less has the desirable spacing (d002) of the field (002) measured by X-ray analysis, and are three or more 1.70 g/cm from a viewpoint of making energy density of a cell high, as a negative-electrode active material is recommended as a desirable thing.

[0048] Moreover, as for a negative electrode, binders other than said negative-electrode active material, such as polyvinylidene fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE), are contained.

[0049] As nonaqueous electrolyte, the solution which mixed electrolytes, such as LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, Li₂SiF₆, and LiC₈F₁₇SO₃, is used for non-aqueous solvents, such as a carbonate compound which usually contains propylene carbonate and ethylene carbonate. Although the mixture of various non-aqueous solvents and the thing which blended the additive are proposed as a non-aqueous solvent, it can be used choosing from the non-aqueous solvent of the conventional proposal suitably.

[0050] Moreover, the lithium salt shown as an electrolyte by the general formula of a degree besides the above-mentioned LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄ and LiAsF₆, LiCF₃SO₃, Li₂SiF₆, and LiC₈F₁₇SO₃ can also be used. LiOSO two R₈, LiN (SO two R₉) (SO two R₁₀), LiC (SO two R₁₁) (SO two R₁₂) (SO two R₁₃), LiN (SO₂OR₁₄) (SO₂OR₁₅) (here, even if R₈-R₁₅ are mutually the same, they may differ from each other, and they are the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-6). Even if these lithium salt is independent, and even if it mixes two or more sorts, it can be used.

[0051] A separator is film which insulates a positive electrode and a negative electrode electrically, and penetrates a lithium ion, and the porous film and a polyelectrolyte are illustrated. As porous film, a fine porosity polymer film is used suitably, and polyolefine, polyimide, and polyvinylidene fluoride are illustrated as the quality of the material. Especially, a porous polyolefine film is desirable and the multilayer film of a porous polyethylene film, a porous polypropylene film or a porous polyethylene film, and polypropylene can specifically be illustrated. As a polyelectrolyte, the macromolecule which dissolved lithium salt, the macromolecule made to swell with the electrolytic solution are mentioned. The electrolytic solution of this invention may be used in order to make a macromolecule swell and to obtain a polyelectrolyte.

[0052] Such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be formed in the configuration of cylindrical, a coin mold, a square shape, and other arbitration. However, the basic structure of a cell depends and is the same as a configuration, and a design change can be performed according to the purpose. Next, although the structure of cylindrical and a coin mold cell is explained, what described above the negative-electrode active material, the positive active material, and the separator which constitute each cell is used in common.

[0053] For example, in the case of the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery, through the separator which poured in nonaqueous electrolyte, the negative electrode which comes to apply a negative-electrode active material to a negative-electrode charge collector, and the positive electrode which comes to apply positive active material at a positive-electrode charge collector are contained with the cell can, where [of winding and a winding object] an electric insulating plate is laid up and down.

[0054] Moreover, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is applicable also to a coin mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery. By the coin mold cell, the plate of a disc-like negative electrode, a separator, a disc-like positive electrode and stainless steel, or aluminum is contained by the coin mold cell can, where a laminating is carried out to this sequence.

[0055] On the other hand, in this invention, the procedure described below performed calculation of the oxygen positional parameter (Z_O) in lied belt analysis, and the distance between lithium-oxygen (d).

[0056] First, the X diffraction pattern of positive active material is measured. As for measurement, it is desirable to use the optical system using the narrowest possible slit. In lied belt analysis, precision of

fitting can be made high. the case of X-ray diffractometer with the Rigaku monochromator -- divergence Slit (DS), Scattering Slit (SS), and Receiving Slit (RS), And a thing (0.5-, 0.5-, 0.15mm, and 0.6mm) can use Receiving Slit (RSm) of a monochromator, respectively. The larger one of the range of 2theta used for analysis is good, and it is desirable to measure the range of 10 - 120-. As for the conditions of the current and electrical potential difference of a line source that Cu-Kalpha with the common line source of an X-ray is used, 50kV and 200mA are chosen. The scan method of 2theta ** has a desirable step scan. It is desirable to perform the scan of 2theta ** slowly, for example, as for a scan speed, conditions, such as 3 second / Step, are chosen.

[0057] Thus, lied belt analysis is performed based on the measured X diffraction pattern. Lied belt analysis is the analysis approach of carrying out elaboration so that it may be in agreement with the X diffraction pattern of an observation of the parameter of the structure model which applied the X diffraction pattern calculated based on the prospective structure model to the X diffraction pattern of an observation, and set it up beforehand.

[0058] The program used for lied belt analysis can use Rietan from which the Fuji Izumi husband of for example, inorganic material ** was made (F.Izumi, The Rietveld Method, ed.by R.A.Young, Oxford University Press, and Oxford (1993ap.13.)). Rietan97beta was used in this invention. It is analyzable using a crystal structure model as set the space group to which the crystal of positive active material belongs to R-3m, for example, shown in Table 1. The pulse duty factor [in / on Table 1 and / 3a site] (a) of transition-metals ion T (1), atomic location of the direction of the z-axis of anion X in 6c site (ZO) isotropy heat oscillating parameter (B0) is a parameter which carries out elaboration in lied belt analysis. However, in Table 1, T (1) and T (2) are the transition-metals ion of imagination, and T expresses $T = \{\text{nickel}^{3+1-x-y}\text{Co}^{3+x}\text{M}'^y\}$ (M', Fe³⁺, Mn³⁺, aluminum³⁺, Ga³⁺, and Mg²⁺ ion more than a kind chosen from the group). X expresses the anion of imagination and expresses $X = \text{O}^{2-1-\gamma/2}\text{F-}\gamma/2$. Moreover, a parameter required for analyses, such as other background parameters and lattice constants a and c, analyzes by carrying out a sequential setup so that an R factor may fall favorably. The range of 15 - 120- where diffraction lines with the main 2theta range of the X diffraction pattern used for analysis are contained is chosen. Termination of analysis has the small value (Rwp value) of the remainder of calculated value and an actual measurement, and can make a standard the time of becoming 10% or less. Thus, the oxygen location rose meter (Zo) by which elaboration was carried out is called for. And based on a formula (2), the distance between lithium-oxygen is calculated from the lattice constants a and c by which elaboration was carried out similarly, and oxygen location rose meter (Zo).

[0059]

[Table 1]

	サイト	占有率 g	原子座標			等方性熱振動 パラメータ B
			x	y	z	
Li ⁺	3a	1-a	0	0	0	B ₀
T(1)	3a	a	0	0	0	B ₀
T(2)	3b	1	0	0	1/2	B ₀
X	6c	1	0	0	Z _c	B ₀

[0060]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not restricted at all by these examples.

[0061] (Example 1) nickel, Co, Co whose Mn atomic ratio is 60:30:10, Mn content beta mold nickel hydroxide, an anhydrous lithium hydroxide, and lithium fluoride were often mixed with the agate mortar in nitrogen so that it might be set to 1:1:0.03 by the mole ratio. This powder was heat-treated at 850 degrees C in the oxygen air current of the flow rate of 0.5l. / min with the tube furnace for 8 hours. After cooling radiationally and taking out all over the glove compartment of N2 ambient atmosphere, the mortar ground and the lithium multiple oxide powder whose second [an average of] particle diameter is

about 12 micrometers was obtained.

[0062] Next, the X diffraction pattern of the above-mentioned lithium multiple oxide powder was measured. The diffraction peak which belongs to the R-3m of the space groups as LiNiO_2 with the same X diffraction pattern was seen, and the impurity peak which can be identified was not seen.

Furthermore, Rietveld analysis was performed using the data of an X diffraction pattern, and an oxygen positional parameter (ZO) and the distance between lithium-oxygen (d) were found.

[0063] And the charge and discharge test of the cell using the above-mentioned lithium multiple oxide was carried out as follows. First, the obtained fine particles, acetylene black, a Teflon (trademark) binder (the mixing ratio was mixed at a rate of 6:2:1 and what extracted 24mg of the mixed powder, carried out after sticking by pressure by 2, and carried out the vacuum drying at 140 degrees C cm 5t /on the mesh made from SUS304 of 10mmphi (100 meshes) was used as the positive electrode.) To the negative electrode, the coin cell was produced all over the glove compartment of argon atmosphere using the mixed solution (volume ratio 1:1) of ethylene carbonate and diethyl carbonate which dissolved the porosity film made from PE in the metal Li foil and the separator, and dissolved LiPF_6 of 1mol/l in the electrolytic solution. It charged to 4.3V by the constant current of 20 mA/g to positive active material, and the charge and discharge test of a cell was made to discharge to 3.0V by the constant current of 20 mA/g.

[0064] Moreover, the heat instability test was carried out as follows. The cell was produced by the same technique as the case of a charge and discharge test, and constant-potential charge was performed after charge to 4.3V by the constant current of 20 mA/g to positive active material. After disassembling the charged cell under argon atmosphere and taking out a positive-electrode plate, the electrolytic solution, positive active material, a binder, and 4.5mg of electrodes containing an electric conduction agent were extracted, and it enclosed with the seal mold container for 15micromade from SUS 1, and considered as the sample of thermal analysis. The weight ratio of the electrolytic solution and positive active material which are contained in the electrode was about 0.38. The DSC equipment made from the SEIKO electron (DSC220) was used for thermal analysis. DSC measurement made the programming rate 5degree C/min., and by the flow rate of 250 ml/min., the flow of the Ar gas was carried out and it measured it. The measured data performed processing in which the data which measured the container of the state of the sky by the same Measuring condition were deducted as a background.

[0065] (Example 2) nickel, Co, Co whose Mn atomic ratio is 60:30:10, Mn content beta mold nickel hydroxide, and an anhydrous lithium hydroxide were often mixed with the agate mortar in nitrogen so that it might be set to 1:1.03 by the mole ratio. This powder was heat-treated at 850 degrees C in the oxygen air current of the flow rate of 0.5l. / min with the tube furnace for 8 hours. After cooling radiationally and taking out all over the glove compartment of N_2 ambient atmosphere, the mortar ground and lithium multiple oxide powder was obtained.

[0066] Furthermore, above-mentioned lithium multiple oxide powder and lithium fluoride were often mixed with the agate mortar so that it might be set to 1:0.03 by the mole ratio. This powder was heat-treated at 700 degrees C in the oxygen air current of the flow rate of 0.5l. / min with the tube furnace for 1 hour. After cooling radiationally and taking out all over the glove compartment of N_2 ambient atmosphere, the mortar ground and the fluorine whose second [an average of] particle diameter is about 12 micrometers obtained the lithium multiple oxide powder which dissolved.

[0067] Next, the X diffraction pattern of the above-mentioned lithium multiple oxide powder was measured like the example 1. The diffraction peak which belongs to the R-3m of the space groups as LiNiO_2 with the same X diffraction pattern was seen, and the impurity peak which can be identified was not seen. Moreover, as for the lattice constant before and after mixing with LiF and heat-treating, change was accepted slightly. It is thought that it is the result of showing that fluorine dissolved on the front face. And Rietveld analysis, the charge and discharge test of a cell, and the heat instability test were performed like the example 1.

[0068] (Example 1 of a comparison) nickel, Co, Co whose Mn atomic ratio is 60:30:10, Mn content beta mold nickel hydroxide, and a lithium hydroxide were often mixed with the agate mortar in nitrogen so that it might be set to 1:1.03 by the mole ratio. This powder was heat-treated at 850 degrees C in the

oxygen air current of the flow rate of 0.5l. / min with the tube furnace for 8 hours. After cooling radiationally and taking out all over the glove compartment of N₂ ambient atmosphere, the mortar ground and lithium multiple oxide powder was obtained.

[0069] Furthermore, above-mentioned lithium multiple oxide powder and lithium fluoride were often mixed with the agate mortar so that it might be set to 1:0.20 by the mole ratio. This powder was heat-treated at 700 degrees C in the oxygen air current of the flow rate of 0.5l. / min with the tube furnace for 1 hour. After cooling radiationally and taking out all over the glove compartment of N₂ ambient atmosphere, the mortar ground and the fluorine whose second [an average of] particle diameter is about 12 micrometers obtained the lithium multiple oxide powder which dissolved.

[0070] Next, the X diffraction pattern of the above-mentioned lithium multiple oxide powder was measured like the example 1. The diffraction peak considered to be the diffraction peak which belongs to the R-3m of the space groups as LiNiO₂ with the same X diffraction pattern, and lithium fluoride was seen. Since the above-mentioned lithium multiple oxide powder was not single-phase powder which consists only of stratified rock salt type structure, lied belt analysis was not performed but only the charge and discharge test of a cell was performed.

[0071] Examples 1 and 2 were shown in Table 2, and the lied belt analysis result of the examples 1 and 2 of a comparison, the charge and discharge test result, and the heat-instability-test result were shown in the list. That of a lied belt analysis result carried the Rwp value which is the remainder of calculated value and an actual measurement, an oxygen positional parameter (Z_O), and the distance between lithium-oxygen (d). The retention of the discharge capacity at the time of repeating charge and discharge up to the discharge capacity of a first time cycle and 20 cycles was put on the charge and discharge test result. The discharge capacity of a first time cycle was standardized in the amount of positive active material of a cell. Moreover, the calorific value equivalent to the exothermic peak temperature of biggest generation of heat in the DSC curve under electrolytic-solution existence and the area of the exothermic peak to 100-350 degrees C was put on the heat-instability-test result. Calorific value was standardized in the amount of positive active material used for measurement.

[0072] In Table 2, that examples 1 and 2 are good shows a charge and discharge test result and a heat-instability-test result. Moreover, the example 1 of a comparison is inferior in the charge and discharge test result compared with examples 1 and 2.

[0073]

[Table 2]

	リートベルト解析結果			充放電試験結果		熱安定性試験結果	
	R _{wp}	酸素位置 パラメータ(Z _O)	リチウム -酸素間 距離(d)	初回の 放電容 量	20サイ クル後 の容量 保持率	発熱ピーク 温度	100~350℃ までの発熱 量
	[%]		[nm]	[mAh]	[%]	[°C]	[kJ/g]
実施例 1	9.8	0.2410	0.2106	2.64	98.8	290	1.48
実施例 2	9.0	0.2410	0.2107	2.72	99.0	290	1.48
比較例 1	—	—	—	2.43	93.2	—	—

[0074] The DSC curve under the electrolytic-solution existence measured by the heat instability test of examples 1 and 2 is shown in drawing 1. Drawing 1 and Table 2 show that discharge capacity is high compared with an example 1, and it is more suitable as positive active material, although an example 2 is the same exoergic behavior.

[0075]

[Effect of the Invention] Compared with the conventional positive active material, the thermal stability in the charge condition condition under electrolytic-solution existence of the positive active material which consists of a lithium multiple oxide of this invention is remarkably high. The exothermic peak temperature in the charge condition under electrolytic-solution existence is more high, and, specifically, positive active material with smaller calorific value is obtained. While a high initial discharge capacity is obtained by coincidence, even if it repeats charge and discharge dozens times, positive active material with small degradation of discharge capacity is obtained. Furthermore, the lithium secondary battery of a

high energy consistency with little cycle degradation whose safety improved can be obtained by using the positive active material of this invention. Moreover, the lithium multiple oxide suitable for the positive active material of this invention has the description that it can obtain with sufficient repeatability.

[Translation done.]